

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 2002-570150 [61] WPIDS
DNC C2002-162212

TI A thermoplastic elastomer composition for slush molding has melting and superior sheet moldability and a thermoplastic elastomer powder and a skin body.

DC A18

PA (MIUA) MITSUBOSHI BELTING LTD

CYC 1

PI JP 2002179859 A 20020626 (200261)* 11p <--

ADT JP 2002179859 A JP 2000-378099 20001212

PRAI JP 2000-378099 20001212

AN 2002-570150 [61] WPIDS

AB JP2002179859 A UPAB: 20020924

NOVELTY - A thermoplastic elastomer composition comes to a raw material for a powdered material for slush molding and is formed by blending a soft polypropylene resin composition, 100 parts by weight, with at least hydrogenated styrene butadiene rubber, 20-500 parts by weight.

DETAILED DESCRIPTION - The soft polypropylene resin composition consists of a boiled heptane-soluble polypropylene, 10-90 parts by weight, having a number-average molecular weight (Mn) of 25,000 or more, a ratio of weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn), Mw/Mn, of 7 or less and a boiled heptane-insoluble polypropylene, 90-10 parts by weight. The resulting composition has a melt flow rate at 230 degrees C and a 2.16 kgf-load on a JIS K7210 basis of 10 g/10 minutes or more.

USE - The thermoplastic elastomer composition for slush molding is used for the thermoplastic elastomer powder for use in the skin body.

ADVANTAGE - The thermoplastic elastomer composition and the thermoplastic elastomer powder have good compatibility, enriched melt fluidity, and good sheet moldability in the slush molding. The skin body has good scratch resistance.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179859

(P2002-179859A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	4 F 0 7 0
B 2 9 B 9/06		B 2 9 B 9/06	4 F 2 0 1
13/00		13/00	4 F 2 0 5
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/12	C E S	C 0 8 J 3/12	C E S A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-378099 (P2000-378099)

(22) 出願日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(71) 出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社

兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

(72) 発明者 榎並 博秀

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(72) 発明者 小野 健郎

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(72) 発明者 久保本 謙二

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体

(57) 【要約】

【課題】 溶融性があるシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および耐スクラッチ性が高く、透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体を提供する。

【解決手段】 沸騰ヘプタン可溶性のポリプロピレンであるアタクチックポリプロピレンと沸騰ヘプタン不溶性のポリプロピレンである結晶性アイソタクチックポリプロピレンのブレンド物である軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対し、水素添加スチレンブタジエンゴム20～500重量部もしくは水素添加ブロック共重合体20～500重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート (MFR) が J I S K 7 2 1 0 に準じて温度230° C、荷重2. 16 k g f の条件下で測定したところ、10 g / 10分以上であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、数平均分子量 (Mn) が25,000以上で、かつ重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比Mw/Mnが7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10～90重量部と沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90～10重量部から成る軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対し、水素添加スチレンブタジエンゴム20～50重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート (MFR) がJIS K7210に準じて温度230°C、荷重2.16kgfの条件下で測定したところ、10g/10分以上であることを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、数平均分子量 (Mn) が25,000以上で、かつ重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比Mw/Mnが7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10～90重量部と沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90～10重量部から成る軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対し、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が5重量%を超え25重量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロックBの1,2結合量の平均が62モル%以上である水素添加ブロック共重合体20～50重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート (MFR) がJIS K7210に準じて温度230°C、荷重2.16kgfの条件下で測定したところ、10g/10分以上であることを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 エチレン・α-オレフィン系共重合体ゴムを水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体100重量部に対して5～250重量部配合した請求項1または2記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 有機過酸化物を軟質ポリプロピレン樹脂組成物樹脂100重量部に対して0.02～5.0重量部配合した請求項1～3のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 プロセスオイルを添加した請求項1～4のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大1.00mmの篩を通過した粒径を有

2

するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が1.00mm以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項8】 請求項6もしくは7に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体に係り、詳しくは軟質ポリプロピレン樹脂組成物と相溶性の良好な水素添加ブタジエンゴムもしくは相溶性の良好な水素添加ブロック共重合体を含み、溶解性があってシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、およびスクラッチ性が良好で、透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体に関する。

20 【0002】

【従来の技術】 軟質の粉末材料を用いた粉末成形法として、軟質塩化ビニル樹脂粉末を用いた粉末スラッシュ成形法がインストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮に広く採用されている。これはソフトな感触であり、皮シボやステッチを設けることができ、また設計自由度が大きいこと等の意匠性が良好なことによる。

【0003】 この成形方法は、他の成形方法である射出成形や圧縮成形と異なり、賦形圧力をかけないので、成形時には粉末材料を複雑な形状の金型に均一付着させるためには粉体流動性に優れることが必要であり、金型に付着した粉体が熔融して無加圧下でも流動して皮膜を形成するために、熔融粘度が低いことも条件になっている。更に、金型を冷却して成形された表皮を金型より容易に離型できることも必要であった。

【0004】 これを改善した一つの方法として、特開平7-82433号公報には、ポリプロピレン樹脂と特定のスチレン系熱可塑性エラストマーとを重量比70/30～30/70の割合で混合したものを粉碎して用いることが提案されている。ここでは、スチレン系熱可塑性エラストマーがスチレン含量20重量%以下のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン含量20重量%以下のスチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、そしてスチレン含量20重量%以下の水素添加スチレンブタジエンゴムから選ばれたものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性が良好で粉末成形に適した組成物になっている。

40 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この組成物はポリプロ

50

(3)

3

ピレン樹脂と水素添加スチレンブタジエンゴムの混合において水素添加スチレンブタジエンゴムがポリプロピレン樹脂中で微分散するので、物性の低下が少なく表皮素材に適している。しかし、スラッシュ成形表皮に使用した場合には、表面のスクラッチ性（耐傷付き性、耐摩擦性）が悪く、表面を補強するために透明な塗装膜を形成することが必要であった。

【0006】本発明はこのような問題点を改善するものであり、軟質ポリプロピレン樹脂組成物と相溶性の良好な水素添加ブタジエンゴムもしくは相溶性の良好な水素添加ブロック共重合体を用いることで、溶解性があるシート成形性に優れたスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、およびスクラッチ性が良好で、透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れた表皮体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本願の請求項1記載の発明では、スラッシュ成形表皮の材料として使用する熱可塑性エラストマー組成物であり、数平均分子量（ M_n ）が25,000以上で、かつ重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比 M_w/M_n が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10～90重量部と沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90～10重量部から成る軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対し、水素添加スチレンブタジエンゴム20～50重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート（MFR）がJIS K7210に準じて温度230°C、荷重2.16kgfの条件下で測定したところ、10g/10分以上であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【0008】本願の請求項2記載の発明では、スラッシュ成形表皮の材料として使用する熱可塑性エラストマー組成物であり、数平均分子量（ M_n ）が25,000以上で、かつ重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比 M_w/M_n が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10～90重量部と沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90～10重量部から成る軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対し、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が5重量%を超え25重量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロックBの1,2結合量の平均が62モル%以上である水素添加ブロック共重合体20～50重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート（MFR）がJIS K7210に準じて温度230°C、荷重2.

4

16kgfの条件下で測定したところ、10g/10分以上であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【0009】本願の請求項3記載の発明では、上記請求項1もしくは2記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物において、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体100重量部に対して5～250重量部配合したものであり、請求項1または2記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物よりMFRが大きく、粉末成形の成形性が良好になる。

【0010】本願の請求項4記載の発明では、上記請求項1～3のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物に有機過酸化物を軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対して0.02～5.0重量部配合したものであり、請求項1～3のいずれのスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物よりMFRが大きく、粉末成形の成形性が良くなる。

【0011】本願の請求項5記載の発明では、上記請求項1～4のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にプロセスオイルを添加したものであり、請求項1～4のいずれの熱可塑性エラストマー組成物よりMFRが大きく、粉末成形の成形性が良くなる。

【0012】本願の請求項6記載の発明では、上記請求項1～5のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大1.00mmの篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、スラッシュ成形においてもピンホールのない粉末成形体を得る事ができる。

【0013】本願の請求項7記載の発明では、上記請求項1～5のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が1.00mm以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、スラッシュ成形においてもピンホールのない粉末成形体を得る事ができる。

【0014】本願の請求項8記載の発明では、上記請求項6もしくは7に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体であり、この表皮体は透明性が高く、引張伸び、引張強度等の物性値が高く、柔軟性があり、折り曲げ白化することなく、溶解性及び成形性に優れ、インストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮として使用することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明で使用する軟質ポリプロピレン樹脂組成物は沸騰ヘプタン可溶性のポリプロピレンであるアタクチックポリプロピレンと沸騰ヘプタン不溶性のポリプロピレンである結晶性アイソタクチックポリ

(4)

5

プロピレンのブレンド物である。

【0016】上記沸騰ヘプタン可溶性のポリプロピレンであるアタクチックポリプロピレンは、数平均分子量 (M_n) が25,000以上好ましくは30,000~60,000の範囲にあり、かつ重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 M_w/M_n が7以下、好ましくは2~6の範囲にあるものが用いられる。このアタクチックポリプロピレンはプロピレンの単独重合体であっても良いし、プロピレン単位と40重量%以下、好ましくは30重量%以下の他の炭素数2~30の α -オレフィン単位とを含有するプロピレン共重合体であっても良い。また、このアタクチックポリプロピレンは1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0017】沸騰ヘプタン不溶性のポリプロピレンである結晶性アイソタクチックポリプロピレンは、立体規則性を有するプロピレン単独重合体であっても良いし、該立体規則性を有するプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。この共重合体に用いられる他の α -オレフィンとしては、炭素数2~8のもの、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等が好ましく、中でもエチレン及びブテン-1が好適である。また、該共重合体としては、前記の他の α -オレフィン単位を通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下含有するブロック共重合体やランダム共重合体が用いられる。また、アイソタクチックポリプロピレンの好ましいものとしては、プロピレン単独重合体、及びエチレン単位1~30重量%、好ましくは3~25重量%を含有するプロピレンとエチレンのランダム共重合体又はブロック共重合体が挙げられる。

【0018】軟質ポリプロピレン樹脂組成物においては、アタクチックポリプロピレンの含有量が10~90重量%、好ましくは25~80重量%で、アイソタクチックポリプロピレンの含有量が90~10重量%、好ましくは20~75重量%になるようは割合で用いられる。代表的な例としては、出光石油化学社のIDEMITSU TPOシリーズがあり、アタクチックポリプロピレン30重量%とアイソタクチックポリプロピレン70重量%のE-2700や、アタクチックポリプロピレン40重量%とアイソタクチックポリプロピレン60重量%のE-2600がある。

【0019】また、圧力のかからない粉末スラッシュ成形に用いるためには、軟質ポリプロピレン樹脂組成物の熔融流動性の指数としてJIS K7210により230°C、荷重2.16kgfで測定したMFR (メルトフローレート) が100~800g/10分であることが必要である。上記のMFR値を有する軟質ポリプロピレン樹脂組成物は熔融流動性が良好であり、有機過酸化物を使用しなくても熔融流動性に優れ、熔融粘度が低

6

く、成形シートにピンホールの発生がないものを得ることができる。

【0020】また、MFR値が100g/10分未満の熔融流動性に欠ける軟質ポリプロピレン樹脂組成物を使用する場合には、有機過酸化物を0.02~5.0重量部添加し、120~250°Cの温度で混練してMFR値を100~800g/10分になるように軟質ポリプロピレン樹脂組成物の低分子量化を図ることができる。

【0021】また、MFR値が100g/10分未満の熔融流動性に欠ける軟質ポリプロピレン樹脂組成物を使用する場合には、該軟質ポリプロピレン樹脂組成物に有機過酸化物を添加して120~250°Cの温度で熔融混練した後に、水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体を熔融混練することができる。水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体と有機過酸化物を同時に熔融混練した場合、水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体が低分子量化して成形シートの表面へ移行し、熱老化後に表面に粘着性や光沢が発生する。

【0022】上記有機過酸化物としては、通常、ゴム、樹脂の架橋に使用されているジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアリルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン-3,1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等があり、熱分解による1分間の半減期が150~250°Cのものが好ましい。

【0023】該有機過酸化物は120~250°Cの加熱下で混練する過程で、軟質ポリプロピレン樹脂組成物の主鎖を切断して分子量を低下させ、熱可塑性エラストマー組成物に高い熔融流動性をもたせる。有機過酸化物の添加量は熱可塑性エラストマー組成物中、0.02~5.0重量%であり、0.02重量%未満の場合には軟質ポリプロピレン樹脂組成物の主鎖を切断する分解能力が少なく、熱可塑性エラストマー組成物に高い熔融流動性を付与できなくなる。一方、5.0重量%を越えると、分解が過剰になり、粉体成形品の引張強度等の機械的特性が低下する。

【0024】水素添加スチレンブタジエンゴム(H-SBR)は軟質ポリプロピレン樹脂組成物との相溶性に優れており、軟質ポリプロピレン樹脂組成物に混練するとより柔軟になり、折曲げや白化しにくい熱可塑性エラストマー組成物が得られる。H-SBRのスチレン含有量は30重量%以下が好ましく、柔軟性に富む表皮を得るためには5~15重量%が適当である。

【0025】H-SBRは、スチレンとブタジエンがランダムに共重合しているスチレンブタジエンゴムを水素添加している点で、ブロック共重合体であるSEBSと

(5)

7

異なっている。代表的なものとして、日本合成ゴム社製の商品であるダイナロンシリーズがある。

【0026】H-SBRとの混合量は、軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対して20～500重量部の割合であり、軟質ポリプロピレン樹脂組成物が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少なくなると引張強度が低下する。

【0027】本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は、軟質ポリプロピレン樹脂組成物との相溶性に優れており、軟質ポリプロピレン樹脂組成物に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくいスラッシュ形用熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0028】本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、末端にある重合体ブロックの少なくとも1個が重合体ブロックBであり、好ましい構造としてはA-B、A-B-A-B、B-A-B-A-B、(B-A-B)_n-X（ここでnは2以上の整数、Xはカップリング剤残基を示す）。

【0029】また、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャールブチルスチレン等のアルキルスチレン、パラメトキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから1種、または2種以上から選ばれ、中でもスチレンが好ましい。上記ビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合は5重量%を超え25重量%未満であり、柔軟性に富む表皮体を得るためには5～15重量%が適当である。

【0030】そして、本発明で使用する水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とするブロックの1, 2結合量の平均が62モル%以上であり、62モル%未満の場合には、シートを折り曲げたときに白化しやすくなる。上記水素添加ブロック共重合体の代表的なものとして、旭化成社製の商品であるタフテックL-515がある。

【0031】軟質ポリプロピレン樹脂組成物と本発明で使用する水素添加ブロック共重合体との混合では、水素添加ブロック共重合体が軟質ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対して20～500重量部であり、軟質ポリプロピレン樹脂組成物が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少なくなると引張強度が低下する。

【0032】また、本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は軟質ポリプロピレン樹脂組成物と相溶性が非常に良好である。軟質ポリプロピレン樹脂組成物中の水素添加ブロック共重合体が粒子径15～20nmで微分散していることも透過型電子顕微鏡により確認されている。

【0033】軟質ポリプロピレン樹脂組成物と水素添加

8

ブロック共重合体を配合すると、軟質ポリプロピレン樹脂組成物に水素添加ブロック共重合体成分が均一に微分散することで、成形性が良好になり、物性値が高く、柔軟でかつ折り曲げ時に白化することのないスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や表皮体が得られる。

【0034】本発明では、プロセスオイルを添加することにより組成物中のエラストマー成分に吸収されて熔融粘度を下げるとともに、表皮体の硬度を下げ、柔軟性をもたせる効果がある。上記プロセスオイルはゴム用に使用されるものであり、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系に分類されるが、エラストマー成分との相溶性によりパラフィン系が好ましい。プロセスオイルの添加量は吸油能に優れたエラストマー100重量部に対して5～200重量部が好ましい。200重量部を越えると、引張物性が低下し、5重量部未満になると、熔融粘度が下がらず表皮体が硬くなる。

【0035】エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムは吸油能に優れたエラストマーであり、水素添加ブロック共重合体と同時に配合することにより、軟質ポリプロピレン樹脂組成物の相溶性が良好になる。また、プロセスオイルと組成物中のオリゴマー成分を吸収する性質を有するもので、非結晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体と非結晶性のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体とから選択される少なくとも1種類である。好ましい α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン等の炭素原子数が3～10の α -オレフィンが挙げられる。特に、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレン・オクテン共重合体(EOR)が好ましい。

【0036】尚、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムは、本発明に使用する水素添加ブロック共重合体と比べてポリプロピレン樹脂に対する相溶性が劣っており、ポリプロピレン樹脂に混練、添加すると、 μ m単位の大きさで分散するので、引張物性が低下する傾向にある。これに上記に示す吸油能に優れたエラストマーであるエチレン・ α -オレフィン系共重合体を添加した場合には、組成物中のオリゴマー成分とオイルを吸収してブリードをかなり阻止することができる。

【0037】上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの添加量は、水素添加ブロック共重合体100重量部に対して5～250重量部である。5重量部未満になると、組成物中のオリゴマー成分とオイルを十分に吸収できなくなり、また250重量部を越えると、ポリプロピレン樹脂との分散が悪くなり、引張物性が低下する傾向にある。

【0038】熱安定剤としては、通常のポリオレフィンに用いられるものが使用できる。一般的には、フェノールとリン系の酸化防止剤を併用して使用するが、特に限定されるものではない。また、光安定剤としては、ラジカル捕捉剤であるヒンダードアミン、ベンゾトリアゾー

9

ル系のものが使用されることもある。顔料は通常のオレフィン系に適した有機、無機のもが使用される。更に、脂肪酸金属塩等の滑剤や炭酸カルシウム、タルク等の充填剤等が必要に応じて添加される。

【0039】これらの配合物の混合は下記の8つの方法によって熔融混練される。

(1) MFR (メルトフローレイト JIS K7210) が100~800 g/10分の軟質ポリプロピレン樹脂組成物に、H-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体を同時に添加し、これらを120~250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0040】(2) MFR (メルトフローレイト JIS K7210) が100~800 g/10分の軟質ポリプロピレン樹脂組成物に、H-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120~250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0041】(3) MFR (メルトフローレイト JIS K7210) が100~800 g/10分の軟質ポリプロピレン樹脂組成物に、H-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体、プロセスオイル等を同時に添加し、これらを120~250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0042】(4) MFR (メルトフローレイト JIS K7210) が100~800 g/10分の軟質ポリプロピレン樹脂組成物に、H-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム、プロセスオイル等を同時に添加し、これらを120~250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0043】(5) 予めMFRが100 g/10分未満の軟質ポリプロピレン樹脂組成物に有機過酸化物を0.02~5.0重量部添加し、120~250°Cの温度で混練してMFRを100~800 g/10分に調整した軟質ポリプロピレン樹脂組成物に、H-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体を添加し、これらを120~250°Cの温度で混練する方法で、順次二度に分けて混練しても良く、ベントロを利用してワンパスで混練することもできる。

【0044】(6) 予めMFRが100 g/10分未満の軟質ポリプロピレン樹脂組成物に有機過酸化物を0.02~5.0重量部添加し、120~250°Cの温度で混練してMFRを100~800 g/10分に調整した軟質ポリプロピレン樹脂組成物に、H-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体、プロセスオイル等を添加し、これらを120~250°Cの温度で混練する方法で、順次二度に分けて混練しても良く、ベントロを利用してワンパスで混練することもできる。

(6)

10

【0045】(7) MFRが100 g/10分未満の軟質ポリプロピレン樹脂組成物とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムに有機過酸化物を0.02~5.0重量部添加し、120~250°Cの温度で混練した後、更にこれにH-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体を添加して120~250°Cの温度で混練する方法で、順次二度に分けて混練しても良く、ベントロを利用してワンパスで混練することもできる。

【0046】(8) MFRが100 g/10分未満の軟質ポリプロピレン樹脂組成物とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとプロセスオイルに有機過酸化物を0.02~5.0重量部添加し、120~250°Cの温度で混練した後、更にこれにH-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体を添加して120~250°Cの温度で混練する方法で、順次二度に分けて混練しても良く、ベントロを利用してワンパスで混練することもできる。

【0047】添加混練方法は添加剤をV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものを原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルはベントロより注入し、120~250°Cの範囲に温度調節した二軸押出機で熔融混練してペレット化する。

【0048】また、密閉式混練機であるニーダー、バンバリーミキサー等によってエラストマー成分であるH-SBRもしくは水素添加ブロック共重合体とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムにプロセスオイルを添加して混練してペレット化した後、このペレットと軟質ポリプロピレン樹脂組成物とドライブレンドして、120~250°Cの範囲に温度調節した一軸あるいは二軸押出機で熔融混練してペレット化することもできる。

【0049】得られたペレットの熔融粘度であるMFRは230°C、2.16 kgfの荷重で20 g/10分以上が好ましい。これ未満になると、組成物の熔融流動性が小さくなって表皮にピンホールが発生する傾向がある。

【0050】上記の配合から得られたペレットは、ターボミル、ピンミル、ハンマーミル等の衝撃型微粉砕機を用いて微粉砕される。この時通常では液体窒素を用いて冷凍粉砕される。また、配合によっては熔融樹脂をスプレあるいはディスクアトマイザーによって噴霧し冷却することによって粉体化することができる。粉砕されたものは篩い等によって粒径が少なくとも1,000 μ mの篩を通過し、平均粒径が100~800 μ mのものが集められ、これに有機あるいは無機の粉体性改良剤を添加、混合して粉末スラッシュ成形用を使用する。

【0051】次いで、エラストマー組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行う。この成形では組成物の融点以上に加熱された型にこれを主として重力で落下させて投入し、一定時間経過後に型を反転し、余分の組成物を回収

(7)

11

箱に集める。型表面には組成物が層となって付着しており、時間経過とともに溶解してスキン層が形成される。そして、型を冷却してスキン層を脱型するものであり、これが繰り返し行われる。

【0052】型の加熱方法としては、オイル循環あるいは熱風炉へ入れる方法が一般的である。オイル循環はパイプ配管配置により型温度調整が容易であるが、型面からのみ加熱される。一方、熱風炉を用いると、型面および成形物裏面の両面からの加熱が可能であるが、生産性を考慮して熱風を300°C以上に設定することが多いため、成形物裏面の熱酸化劣化を起こさないように処方や条件を配慮する必要がある。

【0053】熱風方式は、粉末スラッシュ成形を多層（2ないし3）に行う時に有効である。即ち、加熱された型に最外層となる1回目の粉末をスラッシュ成形し、半熔融状態で2回目の粉末を付着させ、そして必要なら3回目もスラッシュ成形し、その後加熱溶解する。この場合、型面側のみからの加熱では、熱伝達が不十分なので成形物裏面からの加熱も可能な熱風炉方式が用いられることが多い。

【0054】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1、5、比較例1、3

実施例1、5、比較例1、3では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは軟質ポリプロピレン樹脂組成物もしくはランダムポリプロピレン樹脂、エチレンオクテンラバー、有機過酸化物、滑剤、をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベントロより注入しながら230°C、100rpmで混練して押出しペレット化した。続いて、1回目の混練りで作製したペレットに水素添加スチレンブタジエンゴム1もしくは水素添加ブロック共重合体、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0055】実施例2

実施例2では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは軟質ポリプロピレン樹脂組成物、有機過酸化物、滑剤、をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、230°C、100rpmで混練して押出しペ

12

レット化した。続いて、1回目の混練りで作製したペレットに水素添加スチレンブタジエンゴム1、水素添加スチレンブタジエンゴム2、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0056】実施例3

実施例3では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは軟質ポリプロピレン樹脂組成物、エチレンオクテンラバー、有機過酸化物、滑剤、をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベントロより注入しながら230°C、100rpmで混練して押出しペレット化した。続いて、1回目の混練りで作製したペレットに水素添加ブロック共重合体、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0057】実施例4、比較例4

実施例4、比較例4では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは軟質ポリプロピレン樹脂組成物もしくはランダムポリプロピレン樹脂、有機過酸化物、滑剤、をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベントロより注入しながら230°C、100rpmで混練して押出しペレット化した。続いて、1回目の混練りで作製したペレットに水素添加ブロック共重合体、SEBS、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0058】比較例2

比較例2では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りではランダムポリプロピレン樹脂、エチレンオクテンラバー、

(8)

13

有機過酸化物、滑剤、をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベントロより注入しながら230°C、100rpmで混練して押出しペレット化した。続いて、1回目の混練りで作製したペレットに水素添加スチレンブタジエンゴム1、水素添加スチレンブタジエンゴム2、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。

【0059】上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0060】次に、上記粉体組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行った。粉末スラッシュ成形の方法としては、まず皮シボ模様のついた150mm×150mm×3mmの板をオープン中で250°Cに加熱し、その上に上記粉体組成物を約800gのせて10分間置いて付着させた後、熔融付着しなかった粉体を除いて、300°Cに調節したオープン中で60秒間加熱し、オープンより取り出し水冷して、厚さ約0.8mmの表皮を脱型した。

【0061】上記ペレットの熔融粘度、表皮の引張物性、表皮のスクラッチ性の評価を下記の方法で行った。得られた結果を表1、2に示す。

14

【0062】熔融粘度はペレットをJIS K7210により230°C、2.16kgfの荷重でメルトフローレートを測定した。

【0063】引張物性は、スラッシュ成形で得られた表皮をJIS3号ダンベルで打ち抜き、引張速度200mm/分で引張強さと伸びを測定した。

【0064】スクラッチ性のテストは耐摩擦性の試験と耐傷付き性の試験を行った。耐摩擦性の試験はJIS L 0849により、スラッシュ成形で得られた表皮を学振型摩擦試験機2型にセットし、摩擦子として白綿布（乾布）を用いて、200g×200回の往復摩擦を行い判定した。判定は1級（悪）から5級（良）に判別し、4級以上が合格である。尚、判定で1級は傷跡がかなり著しい場合であり、2級は傷跡がやや著しい場合であり、3級は傷跡がわずかであるが明らかに認められる場合であり、4級は傷跡がわずかに認められるがほとんど目立たない場合であり、そして5級は傷跡が全く認められない場合を示す。

【0065】耐傷付き性の試験はJIS K 5401により、スラッシュ成形で得られた表皮を鉛筆硬度試験機にセットし、先端が鋭く尖ったR2爪を試料面に対して垂直に取り付け、爪に500gの荷重をかけ、表皮の傷付き具合を判定した。判定は上記と同様に1級（悪）から5級（良）に判別し、4級以上が合格である。これらの結果を表1及び2に併記する。

【0066】

【表1】

(9)

15

16

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
(PP) 軟質 PP 樹脂組成物 1	*1	45	63	63	63	
軟質 PP 樹脂組成物 2	*2					73
(TPE) 水素添加スチレン/ジエンラバー 1	*3	(24)	(20)			(12)
水素添加スチレン/ジエンラバー 2	*4		(19)			
水素添加ブロック共重合体	*5			(19)	(20)	
SEBS	*6				(9)	
エチレンオクテンラバー	*7	15		10		7
プロセスオイル		12		8	8	6
ポリエチレン		(4)				(2)
(滑剤) エチレンビスペヘニン酸アמיד		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル		0.6	0.60	0.60	0.60	0.60
(安定剤) 抗酸化剤 フェノール系抗酸化剤		(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
抗酸化剤 リン系抗酸化剤		(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
光安定剤 紫外線吸収剤		(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
光安定剤	*8	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
(分解剤) 有機過酸化物		0.45	0.60	0.60	0.60	0.60
MFR (g/10min)	*10	84	78	115	167	45
引張伸び(%)		642	717	642	567	450
引張強度(MPa)		5.02	8.13	7.03	4.76	4.19
硬度(ショアーA)		75	77	80	83	75
耐摩擦性		4級	4級	4級	4級	4.5 級
耐腐付き性		5 級	5 級	5 級	5 級	5 級

*1 出光石油化学社製 軟質 PP 樹脂 E-2700X

*2 出光石油化学社製 軟質 PP 樹脂 E-2600

*3 JSR 社製 ダイナロン 2320P

*4 JSR 社製 ダイナロン 2324P

*5 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

*6 旭化成社製 タフテック H1052

*7 (デュボンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407)

*8 (旭電化社製 HALS LA-57)

*9 (チッソ社製 ランダム PP XK0286)

*10 230°C 荷重 2.16kgf

【0067】

【表2】

(10)

17

18

		比較例			
		1	2	3	4
(PP) ランダム PP 樹脂	*9	45	45	45	45
(TPE) 水素添加スチレンブタジエンラバー 1	*3	(24)	(14)		
水素添加スチレンブタジエンラバー 2	*4		(10)		
水素添加ブロック共重合体	*5			(24)	(33)
SEBS	*6				(14)
エチレンオクテンラバー	*7	15	15	15	
プロセスオイル		12	12	12	8
ポリエチレン		(4)	(4)	(4)	
(滑剤) エチレンビスベヘニン酸アמיד		0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル		0.6	0.60	0.60	0.60
(安定剤) 抗酸化剤 フェノール系抗酸化剤		(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
抗酸化剤 リン系抗酸化剤		(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
光安定剤 紫外線吸収剤		(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
光安定剤	*8	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
(分解剤) 有機過酸化物		0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min)	*10	171	187	237	139
引張伸び(%)		650	292	533	533
引張強度(MPa)		7.40	4.77	7.88	6.71
硬度(ショアーA)		87	85	84	80
耐摩擦性		3級	2級	3級	2級
耐傷付き性		4級	4.5級	4級	4.5級

【0068】この結果、実施例1～5では、ペレットのMFRがJIS K7210により230℃、2.16kgfの荷重で10g/10分以上で熔融流動性に富みシート成形性が良かった。物性についても、実施例1～5は比較例1～4とほぼ同等以上で良好であった。

【0069】また、ポリプロピレン成分を軟質ポリプロピレン樹脂組成物に変更した実施例1は比較例1よりも耐摩擦性、耐傷付き性が向上し、合格域に達していた。実施例1は硬度(ショアーA)が下がっているため、軟質ポリプロピレン樹脂組成物の配合量を調整し、比較例1～4とほぼ同等の硬度にした実施例2～5においても、耐摩擦性、耐傷付き性が向上し、合格域に達していた。

【発明の効果】

【0070】以上のように本願の各請求項記載の発明では、軟質ポリプロピレン樹脂組成物と水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体からなるものであり、相溶性が良好なスラッシュ成形用熱可

塑性エラストマー組成物、粉末物を得ることができる。更に、上記スラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や粉末物は、メルトフローレート(MFR)がJIS K6760により230℃、2.16kgfの荷重で10g/10分以上であって熔融流動性に富みスラッシュ成形時のシート成形性が良好であり、成形した表皮は耐スクラッチ性が良好である。

【0071】また、軟質ポリプロピレン樹脂と水素添加スチレンブタジエンゴムもしくは水素添加ブロック共重合体に、プロセスオイルとエチレン・ α -オレフィン系重合体から選ばれる少なくとも一つ以上を添加し、これらを加熱下で混練することで、上記よりさらに熔融流動性が良好なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や粉末物を得ることができ、またこれを用いてスラッシュ成形して得た表皮はシート裏面も均一に熔融しており、収縮も見られず、透明性が高く、物性値が高く、外観良好なものであり、耐スクラッチ性も良好であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08K 5/14

C08L 15/00

53/00

91/00

識別記号

FI

C08K 5/14

C08L 15/00

53/00

91/00

テマコード(参考)

(11)

// B 2 9 K 21:00
23:00
209:00
B 2 9 L 31:58

B 2 9 K 21:00
23:00
209:00
B 2 9 L 31:58

(72)発明者 戸田 善博
神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ
星ベルト株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA08 AA15 AA16 AA18 AB08
AC56 AC94 AE02 BA03 DA26
DA46 DA50 DA55 DC07
4F201 AA11K AA45 AA47J AH26
BA02 BA04 BC01 BC12 BC37
BL11 BN11 BN30 BN32
4F205 AA45 AC04 AH26 GA12 GB01
GE17 GE24
4J002 AC11Y AE05Z BB12X BB13W
BB14X BB15Y BP01Y EK036
EK046 EK056 GN00